This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

XP-002283798

AN - 1996-313027 [34]

AP - JP19940300102 19941110

CPY - TOKQ

DC - A89 G07 P84

FS - CPI;GMPI

IC - G03F7/00 ; G03F7/028 ; G03F7/11

MC - A12-L02B1 A12-W07B G05-A01 G06-D05 G06-F03D

PA - (TOKQ) TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

PN - JP8137096 A 19960531 DW199632 G03F7/00 006pp

PR - JP19940300102 19941110

XA - C1996-099791

XIC - G03F-007/00 ; G03F-007/028 ; G03F-007/11

XP - N1996-263196/

- AB J08137096 A photosensitive planographic printing plate comprises a photosensitive layer and an O2.blocking layer sequentially laminated on a supporting member. The plate contains a cpd. in which peak of absorption spectrum of the O2.blocking layer is within 400-700 nm. The cpd.having the peak of the absorption spectrum of within the range of 400-700 nm is basic dye and thickness of the O2-blocking layer is within the range of 0.1-10 mm. the photosensitive layer contains one kind of photopolymerisation initiator of triazine cpd., titancene cpd. and acridine cpd..
 - USE Used for planographic printing.
 - ADVANTAGE High sensitivity and high resolution. The plate is easily handled and shows reduced deterioration even if it is kept for along time.

- (Dwg.0/0)

- IW PHOTOSENSITISER PLANOGRAPHIC PRINT PLATE HIGH SENSITIVE RESOLUTION PHOTOSENSITISER LAYER CONTAIN BASIC DYE SPECIFIED ABSORB PEAK PHOTOPOLYMERISE INITIATE OXYGEN@ BLOCK LAYER
- IKW PHOTOSENSITISER PLANOGRAPHIC PRINT PLATE HIGH SENSITIVE RESOLUTION PHOTOSENSITISER LAYER CONTAIN BASIC DYE SPECIFIED ABSORB PEAK PHOTOPOLYMERISE INITIATE OXYGEN@ BLOCK LAYER

NC - 001

OPD - 1994-11-10

ORD - 1996-05-31

PAW - (TOKQ) TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

TI - Photosensitive planographic printing plate with high sensitivity and resolution - has photosensitive layer contg. basic dye with specified absorption peak and photopolymerisation initiator, and oxygen@-blocking layer

A01 - [001] 018; P0000; L9999 L2506-R;

- [002] 018; ND01; K9416; Q9999 Q8800 Q8775; Q9999 Q7818-R; N9999 N7147 N7034 N7023; K9574 K9483; K9698 K9676;
- [003] 018; Q9999 Q8673-R Q8606; N9999 N7090 N7034 N7023; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276;
- [004] 018; D01 D23 D22 D45 F19 D76; C999 C077 C000; C999 C340;
- [005] 018; D01 D62 D61 Ti 4B Tr D68; C999 C077 C000; C999 C340;
- [006] 018; D01 D07 D25 D22 D79 D41 N- 5A; C999 C077 C000; C999 C340;

A02 - [001] 018; P0000; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073;

- [002] 018; ND01; K9416; Q9999 Q8800 Q8775; Q9999 Q7818-R; N9999 N7147 N7034 N7023; K9574 K9483; K9698 K9676;
- [003] 018; Q9999 Q8673-R Q8606; N9999 N7090 N7034 N7023; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276;
- [004] 018; D01 D23 D22 D45 F19 D76; A999 A179 A157; A999 A771;
- [005] 018; D01 D62 D61 Ti 4B Tr D68; A999 A179 A157; A999 A771;
- [006] 018; D01 D07 D25 D22 D79 D41 N- 5A; A999 A179 A157; A999 A771;

A03 - [001] 018; P1707 P1694 D01;

- [002] 018; ND01; K9416; Q9999 Q8800 Q8775; Q9999 Q7818-R; N9999 N7147 N7034 N7023; K9574 K9483; K9698 K9676;
- [003] 018; Q9999 Q6780; K9712 K9676; B9999 B5243-R B4740;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平8-137096

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl.6 G03F

識別記号

503

501

7/00 7/028

7/11

FΙ

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-300102

(22)出願日

平成6年(1994)11月10日

(71)出顧人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 岩井 武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京店化工業株式会社内

(72)発明者 奥井 俊樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京吃化工業株式会社内

(72)発明者 胸野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京店化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57)【要約】

【構成】支持体上に感光層、酸素遮断膜を順次積層して なる感光性平版印刷版において、前記酸素遮断膜の吸収 スペクトルのピークが400~700nmの範囲にある 化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版。 【効果】本発明の感光性平版印刷版は超高感度、高解像 度であるとともに取扱いや管理が容易で、かつ長期保存 した場合にも変質が少ない感光性平版印刷版である。

2

【特許請求の範囲】

7.

【請求項1】支持体上に感光層、酸素遮断膜を順次積層 してなる感光性平版印刷版において、前記酸素遮断膜の 吸収スペクトルのピークが400~700 nmの範囲に ある化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷 版。

1

【請求項2】吸収スペクトルのピークが400~700 nmの範囲にある化合物が塩基性染料であることを特徴 とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】酸素遮断膜の厚さが0.1~10μmの範 10囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性平版印刷版。

【請求項4】 感光層がトリアジン化合物、チタノセン 化合物、およびアクリジン化合物からなる群から選ばれ る少なくとも1種の光重合開始剤を含むことを特徴とす る請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項5】塩基性染料がC. I. Basic Green 6であるこを特徴とする請求項2に記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は感光性平版印刷版、特に 高感度、高解像度を有し、長期保存性に優れた可視レー ザー光で製版可能な感光性平版印刷版に関する。

[0002]

【従来の技術】従来よりオフセット用の感光性平版印刷 版として支持体上に感光層、酸素遮断膜が順次積層した 感光性平版印刷版が広く用いられてきた。ところが、近 年、電子デバイスの発達により、印刷分野でも原稿や画 像データの入力、編集、校正から製版までをコンピュー タで一括管理することができるようになり製版速度が高 速化した。かかる高速製版にはその露光域の広さからレ ーザー露光が好適であり、特に波長488 n mのアルゴ ンレーザーがよい。前記レーザー露光を行うには感光性 平版印刷版の感光波長域を広げることが肝要であり、そ のための感光性平版印刷版が、例えば米国特許第3,1 06,466号明細書等で提案された。しかしながら、 前記感光性平版印刷版は感光波長域が十分でなく、レー ザー露光法の特徴を生かすことができなかった。そのた め感光層にS-トリアジン化合物からなる増感剤を含有 40 させ、感光波長域を近紫外から可視光領域に広げた感光 性平版印刷版が特開昭60-239736号公報として 提案された。前記感光性平版印刷版は高感度ではある が、露光、現像後のパターン部の識別性が悪く、未露光 部の現像残渣やパターン部のカケ、ハガレの検査に時間 が掛かり作業性が低下するといった問題点があった。前 記パターン部の識別を改善するため酸素遮断膜中に透明 な無機粒子を含有させる方法が特開平5-72739号 公報として提案されたが、含有物が無機粒子であるとこ ろから感度が低下し、高速製版に必要な高感度の保持が 50 困難であるといった欠点があった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、酸素遮断膜中に特定の吸収スペクトルを有する有機化合物を配合することで、高感度、高解像力を維持するとともに、取扱が容易で、長期保存が可能な感光性平版印刷版が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、【0004】本発明は、超高感度で解像度が高く、しかも取扱が容易で長期保存性にも優れた感光性平版印刷版を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、支持体上に感光層、酸素遮断膜が順次積層してなる感光性平版印刷版において、前記酸素遮断膜の吸収スペクトルのピークが400~700nmの範囲にある化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版に係る。

【0006】本発明の感光性平版印刷版は、支持体に感光層および酸素遮断膜がこの順序で積層されているが、前記支持体としては、紙、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレート等のプラスチックや、鉄、アルミニウムなどの金属材料が好適に用いられ、特に砂目立て処理、陽極酸化処理および必要によって封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板が最適である。

【0007】また、感光層は高分子バインダー、モノマ 一、および光重合開始剤を主成分とする感光性樹脂組成 物、あるいは前記樹脂組成物を溶剤に溶解した組成物を 塗布、乾燥して形成される。高分子バインダー成分とし ては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレー ト、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチ ルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメ タクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレ ート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチ ルメタクリレート、ヒドロキシブロビルアクリレート、 ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレ ート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレー ト、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレ ート、イソポルニルメタクリレート、グリシジルアクリ レート、グリシジルメタクリレート、スチレン、αーメ チルスチレン、 (o-、m-、またはp-) ヒドロキシ スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイア セトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミ ド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメ タクリルアミド、Nープトキシメチルアクリルアミド、 **N**-プトキシメチルメタクリルアミド、アクリロニトリ ル、メタクリロニトリル等のモノマーを共重合させたも のが好適である。アクリル酸、メタクリル酸等のカルボ キシル基を有するモノマーを共重合成分中に5~40重 量%程度含有させるとアルカリ水溶液で現像可能となり

3

好ましい。

【0008】上記高分子バインダーは感光性樹脂固形分中10~60重量%の量で配合される。前記配合量が10重量%未満では塗膜性が悪く、また60重量%を超えると耐刷性が低下する。

【0009】モノマー成分としては、上記高分子バイン ダーの合成の際に使用するモノマーが使用できるが、こ の他にエチレングリコールジアクリレート、エチレング リコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジ アクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレー 10 ト、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラ エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリ コールジアクリレート、プロピレングリコールジメタク リレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、 トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメ チロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロー ルプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリトリトー ルトリアクリレート、ペンタエリトリトールトリメタク リレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、 ペンタエリトリトールテトラメタクリレート、ジベンタ 20 エリトリトールペンタアクリレート、ジベンタエリトリ トールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリトール

へキサアクリレート、ジベンタエリトリトールへキサメタクリレート等の多官能モノマーも好適に使用できる。【0010】モノマー成分は、感光性樹脂固形分中15~70重量%配合されることが好ましく、配合割合が15重量%未満では光硬化不良を起こし十分な耐刷性、耐薬品性を得ることが困難となり、また70重量%を超えると塗膜性が悪くなる。

【0011】感光性樹脂組成物に配合される光重合開始 剤としてはトリアジン化合物、チタノセン化合物、およ びアクリジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1種が好適に使用される。

【0012】上記トリアジン化合物としては下記化1~6の化合物が特に有利に使用される。

[0013]

【化 1】

[0014]

【化 2】

[0015] 【化 3]

[0016] 30 [1t 4] Br CC1a

H₂CON N CCl₃

[0017]

[0018] 【化 6] 10

る。

【0019】また、チタノセン化合物としては下記化7 の化合物が有利に使用される。

[0020]

【化 7】

【0021】さらに、アクリジン化合物として下記化8~11の化合物が有利に使用される。

[0022]

【化 8】

[0023]

[0024]

[1k 10]

[0025]

【化 11】

【0026】上記光重合開始剤にさらに必要に応じてベ ンゾフェノン、4、4' ービス (ジメチルアミノ) ベン ゾフェノン、3, 3' ージメチルー 4 ーメトキシーベン ゾフェノン等のペンゾフェノン誘導体、アントラキノ ン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキ ノン、tert-プチルアントラキノン等のアントラキ ノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、 ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテ ルなどのペンゾインアルキルエーテル誘導体、2ークロ ロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロ ピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントンな どのチオキサントン誘導体、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシー2ーフェニルアセトフェノン、2ーヒドロ キシー2ーメチルプロピオフェノン、4'ーイソプロピ ルー2ーヒドロキシー2ーメチルプロピオフェノン、2 ーメチルー1ー〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノー1ープロパノンなどのアセトフェノン誘 30 導体、2, 4, 6- (トリクロロメチル) トリアジン、 2- (o-クロロフェニル) -4, 5-ジフェニルイミ ダゾリル二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビ ス (9-アクリジニル) ヘプタン、1, 5-ビス (9-アクリジニル) ペンタン、1, 3ービス (9ーアクリジ ニル) プロパン、2-ペンジルー2-ジメチルアミノー 1- (4-モルフォリノフェニル) ープタン-1-オン などから選ばれた少なくとも一種を添加することもでき

【0027】光重合開始剤は感光性樹脂固形分中に1~ 30重量%含有されるのが好ましく、含有量が1重量% 未満では光硬化不良を起こし十分な耐刷性、耐薬品性を 得ることが困難になり、また30重量%を超えると耐刷 性が悪くなる。

【0028】感光層の形成は、上記各成分に必要に応じて溶剤、分散助剤、消泡剤等を加えてよく分散、混練したのちホイラー、ロールコーター、リバースコーター、静電塗装機、スピンコーター、バーコーター等を用いて、支持体上に乾燥後の重量が0.5~10g/cm²となるように塗布して行われる。

50 【0029】上記酸素遮断膜を形成する材料としては酸

素遮断効果が高く、しかも水、アルカリ水溶液に可溶な ポリビニルアルコール、水溶性ナイロン等の線状有機高 分子重合体が好適に用いられる。これらの線状有機高分 子重合体に400~700nmの範囲に吸収スペクトル のピークを有する化合物(以下可視光吸収化合物とい う)を添加した組成物を感光層の上に塗布して酸素遮断 膜が形成される。このように酸素遮断膜は可視光吸収化 合物を含有するところから露光波長以外の波長の光は遮 断され、かつ露光時における光の散乱が未然に防止で き、高解像度を達成するとともに、可視光による劣化が 10 少なく長期保存が保てる。前記可視光吸収化合物として は、各種顔料、染料の中から選ばれ、例えばC. I. B asic Blue 1, 3, 5, 7, 9, 19, 2 1, 22, 24, 25, 26, 28, 29, 40, 4 1, 44, 45, 47, 54, 58, 59, 60, 6 4, 68, C. I. Basic Green 1, 4, 6.C. I. Pigment Blue 1, 2, 3, 15, 16, 17, 22, 25, C. I. Pig mentGreen 1, 2, 7, 8, 10, 12等を 挙げることができる。特にC.I.Basic Gre 20 en 6等の塩基性染料を使用した場合、高温多湿の環 境に感光性平版印刷版を放置しても酸素遮断膜が変質す ることがなく好ましい。前記可視光吸収化合物は染料等 有色化合物であるところからこの可視光吸収化合物を含 有する感光層等は塗布ムラが容易に識別でき感度不良を 未然に発見することができるので製版作業を効率良く行 える。この可視光吸収化合物は線状有機高分子重合体1 00重量部に対し0.1~40重量部の範囲で添加され る。前記添加量が0.1重量部未満では解像度、長期保 存性が低下し、また40重量部を超えると酸素遮断効果 30 が低下する。

【0030】酸素遮断膜の形成は、線状有機高分子重合

体に可視光吸収化合物を配合し、それを水、アルコール などの有機溶剤に溶解したのちバーコーター、ホイラー 等で塗布することにより行われる。酸素遮断膜の厚さは 乾燥膜厚が0.1~10μmの範囲で選ばれ、厚さが 0. 1μm未満では酸素遮断効果がなく、また10μm を超えると感光性が阻害される。

【0031】なお、この酸素遮断膜は露光波長の可視光 を少なくとも70%以上透過することが好ましく、70 %未満では露光不良を起こしたり露光時間が長くなるた め好ましくない。

【0032】本発明の感光性平版印刷版はアルゴンレー ザー光等の可視レーザーにより直接露光されるが、その 際のレーザーのエネルギー量は0.03~5mJ/cm 2が良い。前記アルゴンレーザー光に露光後、現像液を 用いて浸漬法、スプレー法等により現像される。現像液 としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミ ン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウム 等の有機系のものや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ ム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液が使用され る。前記現像後、感光性平版印刷版は乾燥され、さらに 必要に応じて後露光したのち、印刷版として完成され る。

[0033]

【実施例】次に本発明を具体例を用いて説明するが、本 発明はこれに限定されるものではない。

【0034】実施例1

予め陽極酸化処理、封孔処理が施された 0. 3 mm厚の アルミニウム板上に以下の組成物をよくかきまぜ、ホイ ラーを用いて乾燥後の重量が3g/cm²となるように 塗布し、100℃で2分間乾燥させ、支持体上に感光層 を設けた。

[0035]

メチルメタクリレート/アクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベ ンジルメタクリレート=50/20/20/10 (重量比) からなる高分子パイ ンダー 60重量部

ポリエチレングリコールジアクリレート(重量平均分子量約1500)

10重量部

3 重量部

10重量部 3重量部

50重量部

0.05重量部

100重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

3-メチル-3-メトキシエチルアセテート

化1の構造式を有するトリアジン化合物

化7の構造式を有するチタノセン化合物

化8の構造式を有するアクリジン化合物

メチルヒドロキノン (重合禁止剤)

【0036】その後、感光層上にポリビニルアルコール 20%水溶液(ケン化度80モル%、重合度500) 1 00重量部中にC. I. Basic Green 6を 1重量部添加した組成物をバーコーターを用いて乾燥後 の膜厚が 5 μ m となるように塗布、乾燥し、感光性平版 印刷版を製造した。得られた感光性平版印刷版に0.8

m J / c m² のアルゴンイオンレーザーを照射し画像器 50

光して印刷版を完成した。露光後、0.5%炭酸ナトリ ウム水溶液を用いて25℃で2分間浸漬し印刷パターン を得た。得られたパターンは現像液による膜減りはな く、またパターン輪郭部の太り現象もなく良好なもので あった。ガム引き後、印刷機にかけて印刷したところ良 好な印刷物が約20万枚得られた。

【0037】また、製造した感光性平版印刷版を室温に

て6か月間放置した後、同様にして印刷版を得たがパタ ーン、耐刷枚数は放置前に実施したものと全く変わらな い優れたものであった。

【0038】さらに、製造した感光性平版印刷版を湿度 90%、温度35℃の恒温室内に3か月間保存して使用 したが保存前に実施したものと同様に優れたものであっ た。

【0039】実施例2

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C.I.Basic Green6の代わりにC. I. Pigment B 10 l u e l 5を l 重量部添加した外は実施例 l と同様にし て印刷版を製造した。ガム引き後、印刷機にかけて印刷 したところ良好な印刷物が約18万枚得られた。

【0040】実施例3

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green6を0.3重量部添加した外は実施例1と 同様にして印刷版を製造した。ガム引き後、印刷機にか けて印刷したところ良好な印刷物が約18万枚得られ た。

【0041】実施例4

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6を35重量部添加した外は実施例1と 同様にして印刷版を製造した。ガム引き後、印刷機にか けて印刷したところ良好な印刷物が約17万枚得られ た。

【0042】比較例1

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C.I.Basic Green6を添加せず、実施例1と同様にして印刷 版を製造した。得られたパターンの一部に、輪郭部の太 り現像が見られた。ガム引き後、印刷機にかけて印刷し 30 たところフリンジのほやけた印刷物であった。

【0043】また、製造した感光性平版印刷版を室温に て 6 か月間放置した後、実施例 1 と同様にして印刷版を 製造したがパターン以外の部分に感光性樹脂が付着して おり修正が必要であった。印刷機にかけて印刷したとこ ろ10万枚印刷したところで印刷部以外にヨゴレが発生 してしまった。

10

【0044】さらに、製造した感光性平版印刷版を湿度 90%、温度35℃の恒温室内に3か月間保存した後、 取り出して観察したところ、感光性平版印刷版の一部に 変色した部分が現れており、これを、実施例1と同様に して印刷版を製造した。前記変色した部分はパターンが 形成されておらず、印刷に適さなかった。

【0045】比較例2

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6の代わりにC. I. Basic Re d 18を1重量部添加した他は以下実施例1と同様に 製版作業を行ったが、露光が十分でなくパターンが溶出 してしまった。

【0046】比較例3

実施例1の酸素遮断膜形成の際、C. I. Basic Green 6の代わりに二酸化珪素粒子(平均粒径 1 0μm)を1重量部添加した他は以下実施例1と同様に 製版作業を行った。得られた印刷版はバターン部にかな りの膜減りがみられ、これを印刷機にかけて印刷を行っ たところ、8千枚印刷したところで、版のパターン部に 欠けが現れてしまった。

[0047]

【発明の効果】本発明の感光性平版印刷版は超高感度、 高解像度であるとともに取扱いや管理が容易で、かつ長 期保存した場合にも変質が少ない感光性平版印刷版であ る。

40